

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/48, 7/06</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/12596</b> (43) Date de publication internationale: 10 avril 1997 (10.04.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01440</p> <p>(22) Date de dépôt international: 16 septembre 1996 (16.09.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/11488 29 septembre 1995 (29.09.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond-Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR). CAUWET-MARTIN, Danièle [FR/FR]; 53, rue de Charonne, F-75011 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, PL, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>
<p>(54) Title: HAIR CARE COMPOSITION INCLUDING AT LEAST ONE SILICONE POLYMER GRAFTED BY ANIONIC, AMPHOTERIC OR NON-IONIC MONOMERS, AND AT LEAST ONE AMPHOTERIC POLYMER</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION CAPILLAIRE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE SILICONE GREFFE PAR DES MONOMERES ANIONIQUES, AMPHOTERES OU NON-IONIQUES ET AU MOINS UN POLYMERE AMPHOTERE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A cosmetic or dermatological composition for treating keratinous material, particularly human hair, including a cosmetically or dermatologically acceptable medium containing at least one anionic, amphoteric or non-ionic silicone-grafted polymer with a polysiloxane backbone grafted by non-silicone organic monomers, and at least one amphoteric polymer, wherein the ratio of the amphoteric polymer to the silicone-grafted polymer is 0.25-15. Such compositions are particularly suitable for use as rinsable or non-rinsable products for washing and conditioning hair, hair setting or hair styling.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, anioniques, amphotères ou non-ioniques et au moins un polymère amphotère dans un rapport polymère amphotère/polymère siliconé greffé compris entre 0,25 et 15. Les compositions selon l'invention sont utilisées en particulier comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITION CAPILLAIRE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE SILICONE  
GREFFE PAR DES MONOMERES ANIONIQUES, AMPHOTERES OU NON-  
IONIQUES ET AU MOINS UN POLYMERE AMPHOTERE

5 La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains comprenant au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, anionique, amphotère ou non-ionique et au moins un polymère amphotère.

10

On connaît dans l'état de la technique des polymères siliconés greffés tels que ceux décrits dans les demandes de brevet EP-A-0582152 et WO 93/23009. Ces polymères sont proposés dans les compositions capillaires pour leurs propriétés coiffantes. Cependant, lorsque l'on utilise ces polymères, la tenue de la coiffure et le toucher des  
15 cheveux ne sont pas satisfaisants.

La demanderesse a découvert de façon surprenante qu'en associant au moins un polymère siliconé greffé du type anionique, amphotère ou non-ionique avec au moins un polymère amphotère dans un rapport polymère amphotère/polymère siliconé greffé  
20 compris entre 0,25 et 15, on obtenait des propriétés de toucher et de douceur des cheveux sensiblement supérieures à celles obtenues avec chaque polymère utilisé seul.

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait  
25 qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, du type anionique, amphotère ou non-ionique et au moins un polymère amphotère dans un rapport polymère amphotère/polymère siliconé greffé compris entre 0,25 et 15.

30

Dans ce qui suit, on entend désigner par polymère siliconé, en conformité avec l'acceptation générale, tout polymère ou oligomère organosilicié à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et  
35 constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane

$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, des groupements amphotères ou bétaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

15

Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés qui doivent être utilisés sont ceux qui comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane ( $\equiv\text{Si-O-}$ )<sub>n</sub>) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

20

Ces polymères siliconés peuvent être des produits commerciaux existants, ou encore être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non-siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements  $\equiv\text{Si-H}$  et des groupements vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ , ou encore la réaction entre des groupements thio-fonctionnels  $-\text{SH}$  avec ces mêmes groupements vinyliques.

25

30

Des exemples de polymères siliconés convenant à la mise en oeuvre de la présente invention, ainsi que leur mode particulier de préparation, sont notamment décrits dans les demandes de brevets EP-A-0582152, WO 93/23009 et WO 95/03776 dont les

35

enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

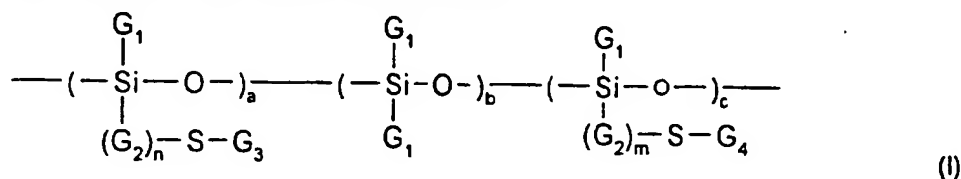
Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de la présente invention, le polymère siliconé mis en oeuvre comprend le résultat de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement partiellement ou totalement neutralisés sous la forme d'un sel, ce ou ces acides carboxyliques insaturés pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont notamment les sels d'alcalins, d'alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique à caractère anionique qui comprend le résultat de l'(homo) polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé avec une base (soude, ammoniacale,...) pour l'amener sous la forme d'un sel.

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou en mélanges, parmi les esters d'acide acrylique alcanols et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> et plus particulièrement en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Les monomères préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle ou leurs mélanges.

4

Une famille de polymères siliconés greffés, particulièrement bien à la mise en oeuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



- 5 dans lequel les radicaux  $G_1$ , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou encore un radical phényle ; les radicaux  $G_2$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en  $C_1$ - $C_{10}$  ;  $G_3$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ;  $G_4$  représente un reste polymérique résultant de l'(homo)-
- 10 polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.
- 15 De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :
- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
  - n est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1$ - $C_3$ , de préférence un radical propylène ;
  - 20 -  $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
  - $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle( $C_1$ - $C_{10}$ ), de préférence du type
  - 25 (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type

30 acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un

5

chainon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

Le polymère siliconé greffé est utilisé de préférence en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition. Encore plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus particulièrement de 0,5 à 10% en poids.

Selon l'invention, on peut utiliser tout polymère amphotère connu en soi. Ces polymères sont de préférence des polymères fixants, c'est à dire ayant pour fonction de fixer temporairement la forme de la coiffure.

Bien entendu, on peut utiliser un ou plusieurs polymères amphotères.

Les polymères amphotères utilisables conformément à l'invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes ;

A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkyl-méthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères dérivés de diallyldialkylammonium et d'au moins un monomère anionique tels que les polymères comportant environ 60 à environ 99% en poids d'unités dérivés d'un monomère de diallyldialkylammonium quaternaire dans lequel les groupements alkyle sont choisis indépendamment parmi les groupements alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone et dans lequel l'anion est dérivé d'un acide ayant une constante d'ionisation supérieure à  $10^{-13}$  et 1 à 40% en poids de ce polymère, d'un monomère anionique choisi parmi les acides acrylique ou méthacrylique, le poids moléculaire de ce polymère étant compris entre environ 50.000 et 10.000.000 déterminé par chromatographie par perméation de gel. De tels polymères sont décrits dans la demande EP-A-269243.

Les polymères préférés sont entre autres les polymères comportant des groupements alkyle choisis parmi les groupements ayant 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement des groupements méthyle, éthyle.

Parmi ces polymères, les copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium ou de diéthyldiallylammonium et d'acide acrylique sont particulièrement préférés. Ces polymères sont par exemple vendus sous les dénominations "MERQUAT 280" et "MERQUAT 295" par la société MERCK.

On peut également utiliser les terpolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium/ acide acrylique/acrylamide vendu sous la dénomination "MERQUAT PLUS 3330" par la société MERCK.

(3) les polymères comportant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et



7

c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

5

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-tertiooctyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le

10 N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléïque, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atome de carbone des acides ou des anhydrides

15 maléïque ou fumarique.

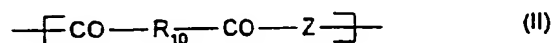
Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed.,

20 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(4) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :

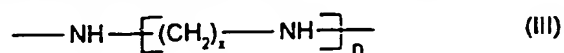
25



dans laquelle  $\text{R}_{10}$  représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis

30 primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical

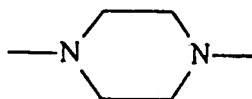


où  $x=2$  et  $n=2$  ou 3 ou bien  $x=3$  et  $n=2$

8

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine ;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (III) ci-dessus, dans lequel  $x=2$  et  $n=1$  et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



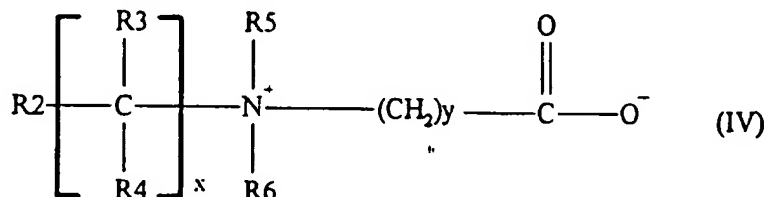
5

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical  $\text{-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-}$  dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4- et -2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(5) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



dans laquelle  $\text{R}_2$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $x$  et  $y$  représente un nombre entier de 1 à 3,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  représentent hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  ne dépasse pas 10.

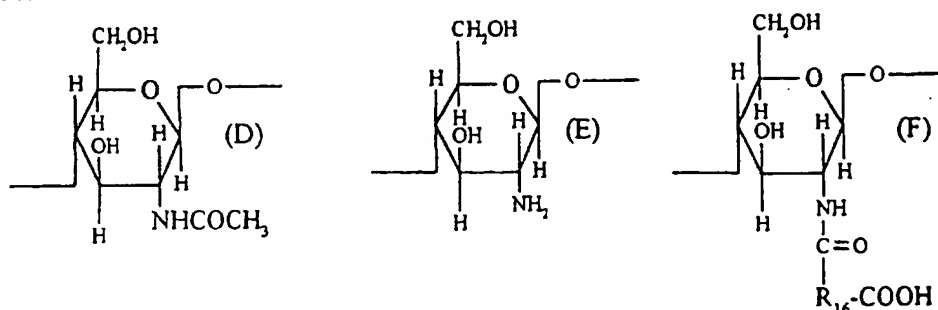
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que la vinylpyrrolidone, l'acrylate ou le

méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

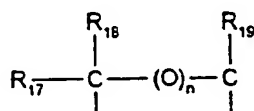
A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl

5 carboxyméthylammonio éthylméthacrylate de méthyle.

(6) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



10 le motif D étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif E dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif F,  $R_{16}$  représente un radical de formule :



15 dans laquelle si  $n=0$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle

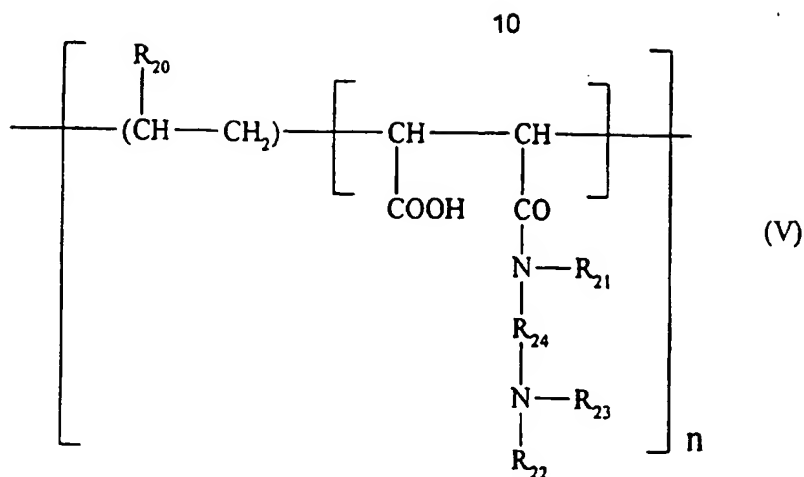
20 porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si  $n=1$ ,  $R_{17}$ ,  $R_{18}$  et  $R_{19}$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(7) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination

25 "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(8) Les polymères répondant à la formule générale (V) sont décrits dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle  $R_{20}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $R_{21}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{22}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{23}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :  $-R_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$ ,  $R_{24}$  représentant un groupement  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $R_{22}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

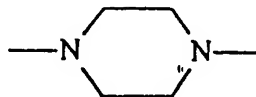
10

(9) les polymères amphotères du type -A-Z-A-Z choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



15 où A désigne un radical



et Z désigne le symbole B ou B', B ou B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques ; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule :



où A désigne un radical



5 et Z désigne le symbole B ou B' et au moins une fois B'; B ayant la signification indiquée ci-dessus et B' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou  
10 plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonction carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyls et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(10) les copolymères alkyl ( $C_1-C_5$ ) vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthyl-  
15 aminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la  
20 famille (3) tels que les copolymères dont la dénomination CTFA est octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH et ceux de la famille (5) tels que le copolymère méthacryloxyéthyl N,N-diméthyl carboxy-méthylbétaine/méthacrylate de butyle vendu sous la dénomination YUKAFORMER  
25 AM 75 par la société MITSUBISHI.

Selon l'invention, on peut également utiliser les polymères amphotères sous forme de latex ou de pseudolatex, c'est-à-dire sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymères insolubles.

30

Le rapport (polymère amphotère)/(polymère siliconé greffé) est de préférence compris entre 0,3 et 8.

Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,1 % à 20 % en poids, de préférence de 0,2 % à 15 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,5 % à 10 % en poids, du poids total de la composition finale.

5 Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des moncalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

10 On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

Les compositions selon l'invention sont utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des matières kératiniques telles que les cheveux humains, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.

5

Elles sont plus particulièrement des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la  
10 composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également des shampooings, des compositions à  
15 rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent  
20 propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

25 L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que les cheveux humains consistant à appliquer sur celles-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples  
30 suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

EXEMPLESEXEMPLE 1

Spray de coiffage en flacon pompe

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure  
5 polyméthyl/méthylsiloxane à groupements propyl  
thio-3 polyméthacrylate d'isobutyle en solution dans  
une silicone volatile cyclique 3 g MA
- Copolymère acide acrylique / méthacrylate de méthyle /  
N-tertiobutyl aminoéthyl méthacrylate / N-octylacrylamide /  
10 méthacrylate d'hydroxypropyle ( AMPHOMER LV 71 de  
NATIONAL STARCH) 4 g MA
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100%  
du polymère siliconé qsp
- Ethanol qsp 100 g

EXEMPLE 2

Shampooing

- Polymère siliconé greffé de formule (I) de structure  
polyméthyl/méthylsiloxane à groupement propyl  
thio-3 poly(acide méthacrylique) et à groupements  
20 propyl thio-3 polyméthacrylate de méthyle 1 g MA
- Copolymère méthacryloxyéthyl-N,Ndiméthyl carboxy  
méthylbétaine/méthacrylate de butyle vendu sous la  
dénomination YUKAFORMER AM 75 par la société MITSUBISHI 1,5g MA
- Monosulfosuccinate d'alcool laurique (C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> ; 70/30)  
25 oxyéthyléné à 3 moles d'oxyde d'éthylène sous forme  
de sel disodique en solution aqueuse à 40% vendu  
sous le nom SETACIN 103 SPECIAL par la société  
ZSCHIMMEN SCHWARZ 12 g MA
- Mélange cocoyl amidopropyl bétaine/monolaurate  
30 de glycérol (25/5) en solution aqueuse à 30% 8 g MA
- Oléfine sulfonate de sodium vendu sous le nom  
HOSTAPUR OS par la société HOECHST 8 g MA
- Sequestrant, parfum, conservateur qs
- NaOH qs pH 7,7
- 35 - Eau qsp 100 g



15  
REVENDICATIONS

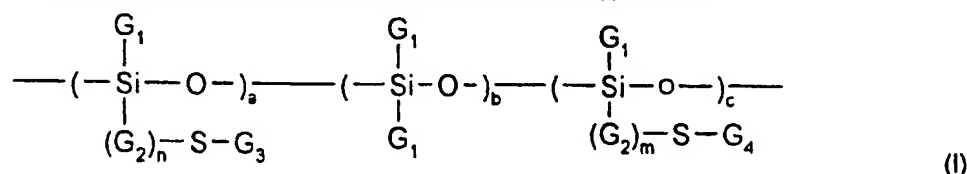
1. Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières  
kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu cosmétiquement  
5 ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé, à squelette  
polysiloxanique greffé par des monomères organiques non-siliconés, du type  
anionique, amphotère ou non-ionique et au moins un polymère amphotère dans un  
rapport (polymère amphotère)/(polymère siliconé greffé) compris entre 0,25 et 15.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère  
siliconé greffé comprend une chaîne principale de polysiloxane sur laquelle se trouve  
greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses  
extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère  
siliconé greffé est susceptible d'être obtenu par copolymérisation radicalaire entre  
d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une  
insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé  
présentant une insaturation éthylénique et d'autre part un polysiloxane présentant  
20 dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur  
lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non-siliconés.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomère  
organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de  
25 mélange de monomères, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou  
ramifiés.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le monomère  
organique anionique à insaturation éthylénique est choisi, seul ou sous forme de  
30 mélange de monomères, parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide  
maléique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide  
crotonique ou leurs sels d'alcalins, d'alcalino-terreux ou d'ammonium, ou leurs  
mélanges.
- 35 6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le monomère  
organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de

monomères, parmi les esters d'acide acrylique d'alcanol et/ou les esters d'acide méthacrylique d'alcanol, de préférence l'alcanol étant en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le monomère organique hydrophobe à insaturation éthylénique est choisi, seul ou en mélange de monomères dans le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isonyle, le 2-éthylhexyl(méth)acrylate, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé comprend sur la chaîne silicone principale, au moins un groupement organique à caractère anionique obtenu par l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique de type acide carboxylique insaturé, partiellement ou totalement neutralisé sous la forme d'un sel.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est choisi parmi les polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (I) suivant :



- dans lequel les radicaux G<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou encore un radical phényle ; les radicaux G<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; G<sub>3</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G<sub>4</sub> représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente au moins l'une des caractéristiques suivantes :

17

- les radicaux  $G_1$  désignent un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$  ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical divalent en  $C_1-C_3$  ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- 5 -  $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1-C_{10}$ .

11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le motif de formule (I) présente simultanément les caractéristiques suivantes :

- 10 - les radicaux  $G_1$  désignent un radical méthyle ;
- $n$  est non nul, et les radicaux  $G_2$  représentent un radical propylène ;
- $G_3$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- $G_4$  représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins
- 15 un monomère du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la masse moléculaire en nombre du polymère siliconé greffé varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000
- 20 environ.

- 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10 % en poids.
- 25

- 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le polymère amphotère est choisi parmi les polymères comportant des motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère et dans lesquels :
- 30 - soit A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ;

- soit A et B désignent une chaîne polymère cationique comportant des groupements
- 35 amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des

18

groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ;

- soit A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec  
5 une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire ;

- soit A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes.

- 10 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que les polymères amphotères sont choisis parmi les polymères suivants :

- (1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement  
15 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléïque, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkyl méthacrylates et acrylates, les dialkylaminoalkyl méthacrylamides et acrylamides ;

- 20 (2) les polymères dérivés de diallyldialkylammonium et d'au moins un monomère anionique tels que les polymères comportant environ 60 à environ 99% en poids d'unités dérivées d'un monomère de diallyldialkylammonium quaternaire dans lequel les groupements alkyle sont choisis indépendamment parmi les groupements alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone et dans lequel l'anion est dérivé d'un acide ayant  
25 une constante d'ionisation supérieure à  $10^{-13}$  et 1 à 40% en poids de ce polymère, d'un monomère anionique choisi parmi les acides acryliques ou méthacryliques, le poids moléculaire de ce polymère étant compris entre environ 50 000 et 10 000 000 déterminé par chromatographie par perméation de gel ;

- 30 (3) les polymères comportant des motifs dérivant:

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle ;

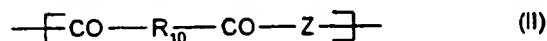
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

- 35
  - c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et

19

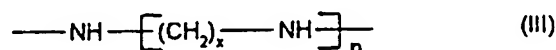
le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle ;

(4) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de  
5 poyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atome de carbone de ces acides ou d'un  
10 radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalcoylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

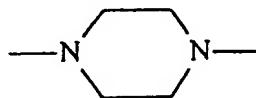
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



15 où x=2 et n=2 ou 3 ou bien x=3 et n=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine ;

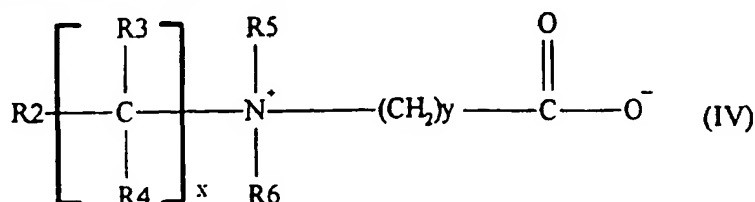
b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (III) ci-dessus, dans lequel x=2 et n=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



20

c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent  
25 réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels ;

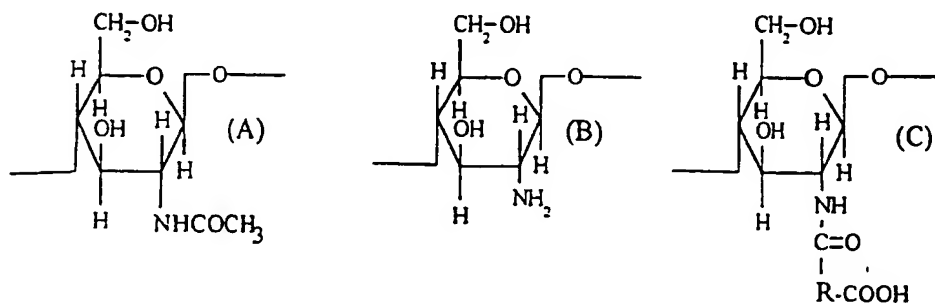
(5) les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



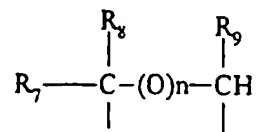
20

dans laquelle  $R_2$  désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide,  $x$  et  $y$  représente un nombre entier de 1 à 3,  $R_3$  et  $R_4$  représentent hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,  $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans  $R_5$  et  $R_6$  ne dépasse pas 10 ; les polymères comprenant de tels motifs pouvant également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques.

(6) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



le motif A étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif B dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif C dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif C, R représente un radical de formule :

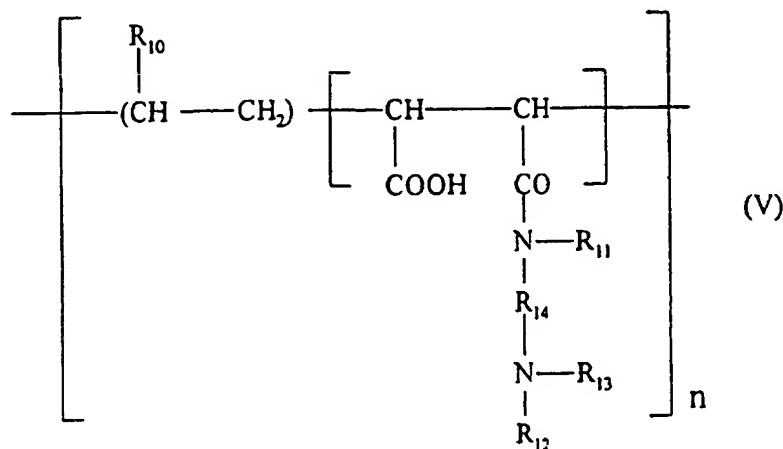


dans laquelle si  $n=0$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy, ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, acoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$  étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si  $n=1$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  et  $R_9$  représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides ;

(7) les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane ;

(8) les polymères répondant à la formule générale (V) :



dans laquelle  $R_{10}$  représente un atome d'hydrogène, un radical  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ , phényle,  $R_{11}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{12}$  désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle,  $R_{13}$  désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule :  $R_{14}\text{-N(R}_{12}\text{)}_2$ ,  $R_{14}$  représentant un groupement  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$ ,  $R_{12}$  ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone ;

(9) les polymères amphotères du type -A-Z-A-Z- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :

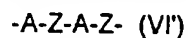


où A désigne un radical

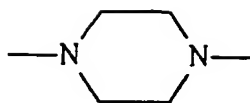


et Z désigne le symbole B ou B', B ou B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où A désigne un radical



- 5 et Z désigne le symbole B ou B' et au moins une fois B'; B ayant la signification indiquée ci-dessus et B' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle
- 10 interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonction carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude ;
- (10) les copolymères alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)vinyléther/anhydride maléique modifié partiellement
- 15 - par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine, ces copolymères comportant éventuellement d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.
- 20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait le rapport (polymère amphotère)/ (polymère siliconé greffé) est compris entre 0,3 et 8.
- 25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est utilisé en une quantité allant de 0, 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,2 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10 % en poids.
- 30 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.



19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras, et leurs mélanges.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux humains.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampoing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

24

27. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PLI/FR 96/01440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 9 February 1994 cited in the application see the whole document	1-13, 15-27
A	FR 2 709 955 A (L'OREAL) 24 March 1995 see the whole document	1-27
A	WO 95 00108 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 January 1995 see the whole document	1-27
A	WO 91 15186 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 October 1991 see the whole document	1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \* "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 1997

Date of mailing of the international search report

05.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01440

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825 US-A- 5362485	05-04-94 08-11-94
FR-A-2709955	24-03-95	NONE	
WO-A-9500108	05-01-95	AU-A- 6910194 BR-A- 9406849 CA-A- 2165431 CN-A- 1129396 EP-A- 0723433 JP-T- 8511800	17-01-95 16-04-96 19-12-94 21-08-96 31-07-96 10-12-96
WO-A-9115186	17-10-91	US-A- 5120531 AU-A- 7674291 CN-A- 1056053 TR-A- 26324	09-06-92 30-10-91 13-11-91 15-03-95

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dén. de internationale No  
PL 1/FR 96/01440

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 A61K7/48 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 9 Février 1994 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-13, 15-27
A	FR 2 709 955 A (L'OREAL) 24 Mars 1995 voir le document en entier ---	1-27
A	WO 95 00108 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 Janvier 1995 voir le document en entier ---	1-27
A	WO 91 15186 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 17 Octobre 1991 voir le document en entier -----	1-27

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

**\* Catégories spéciales de documents cités:**

- \* "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \* "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \* "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \* "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \* "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\* "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\* "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\* "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Janvier 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

0 5. 02 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs : membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PC1/FR 96/01440

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-582152	09-02-94	JP-A- 6092825 US-A- 5362485	05-04-94 08-11-94
FR-A-2709955	24-03-95	AUCUN	
WO-A-9500108	05-01-95	AU-A- 6910194 BR-A- 9406849 CA-A- 2165431 CN-A- 1129396 EP-A- 0723433 JP-T- 8511800	17-01-95 16-04-96 19-12-94 21-08-96 31-07-96 10-12-96
WO-A-9115186	17-10-91	US-A- 5120531 AU-A- 7674291 CN-A- 1056053 TR-A- 26324	09-06-92 30-10-91 13-11-91 15-03-95